第 29 卷　第 6 期
2015 年 6 月
材　料　研　究　学　报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH
Vol. 29 No. 6
June 2015

煅烧温度对N掺杂TiO_2中空介孔微球光催化性能的影响*

王如意　敖　卫　陈　苗　刘嘉宁　张高文

(湖北工业大学材料科学与工程学院 绿色轻工材料湖北省重点实验室　武汉　430068)

摘　要 以三乙胺为氮源, 采用层层自组装和高温煅烧方法制备球形形貌良好的N掺杂TiO_2中空介孔微球(N-THS), 使用XPS、XRD、UV-Vis DRS等手段研究了煅烧温度对其结构和光催化性能的影响。结果表明, N进入TiO_2晶格内取代了部分O元素并改变了晶格中Ti和O的化学状态; 在400−600℃煅烧所得TiO_2呈现锐钛矿相结构, 将煅烧温度提高到700℃则出现向金红石相的转变, 且TiO_2的晶粒尺寸随着煅烧温度的提高而增大。N-THS在可见光区具有明显的吸收性能, 吸收光谱带也发生了明显红移, 对MO溶液均具有较好的降解效率; 而随着煅烧温度的降低, 可见光区吸收相应增强, 降解效率提高, 在400℃锻烧的N-THS经光照射80 min后其降解率达到93.5%。

关键词 无机非金属材料, TiO_2中空微球, N掺杂, 可见光光催化, 煅烧温度

分类号 TB321, TB34　　　　文章编号　1005-3093(2015)06-0434-05

Effect of Calcination Temperature on Photocatalytic Property of N-doped Titania Hollow Microspheres

WANG Ruyi　AO Wei　CHEN Miao　LIU Jianing　ZHANG Gaowen**

(School of Materials Science and Engineering, Hubei University of Technology, Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, Wuhan 430068, China)

*Supported by National Natural Science Foundation of China No.11274103.

Manuscript received August 11, 2014; in revised form November 25, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (027)59750456, E-mail: zhgw2003@163.com

ABSTRACT N-doped titania hollow mesoporous microspheres (N-THS) with good spherical morphology were prepared *via* LBL self-assembly and calcination method by using triethylamine as nitrogen source. The structure and photocatalytic property of N-THS were investigated with XRD, XPS and UV-Vis DRS. Results show that parts of N inserted into the TiO_2 lattice and replace parts of O, thereby change the chemical state of Ti and O in the lattice. After calcination in a temperature range 400-600℃, anatase TiO_2 was obtained for the N-THS, while rutile TiO_2 appears when calcination at temperatures up to 700℃. The particle size of TiO_2 increases with the increasing calcination temperature. N-THS exhibit strong photoabsorption ability in the visible light region with a clearly red-shifted absorption spectral band. Correspondingly N-THS show good degradation efficiency for methyl orange solution, and along with the decreasing calcination temperature the visible light region absorption ability and the degradation efficiency of N-THS may be enhanced. The degradation efficiency of N-THS calcinated at 400℃ can reach 93.5% after 80 min light irradiation.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, TiO_2 hollow microsphere, N-doped, visible-light photocatalysis, calcination temperature

TiO_2光催化性能优异、化学性质稳定、无毒, 在光催化领域受到广泛关注。但是纯TiO_2只能吸收仅占太阳光能量约4%的紫外光, 光催化效率不高[1]。在TiO_2中掺杂某些金属或非金属元素, 可提高其光催化性能[2-4]。目前TiO_2的掺杂改性主要集中在纳米粉体, 在TiO_2中空微球的基础上进行掺杂改性的研究还比较少[5]。用高温煅烧除去模板核的方法可制备TiO_2中空微球, 煅烧温度的高低影响N掺杂改性TiO_2中空微球形貌和晶型, 还可能影响其光催化效率。在文献[6, 7]的基础上, 本文以阳离子聚苯乙烯微球(PS)为模板, 钛酸四丁酯(TBOT)为前驱体, 三乙

* 国家自然科学基金11174075资助项目。
2014年8月11日收到初稿; 2014年11月25日收到修改稿。
本文联系人: 张高文

胺(TEA)为氮源, 聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDADMAC)为聚电解质中间层, 结合层层自组装和高温煅烧方法制备N掺杂TiO_2中空介孔微球(N-THS), 以甲基橙作为目标降解物研究煅烧温度对N-THS结构和光催化性能的影响。

1 实验方法

在文献[6]的基础上, 将适量PS/TiO_2/PDADMAC复合微球分散于90 mL无水乙醇中, 搅拌分散均匀后加入40 mL的TBOT和TEA的乙醇溶液(TEA与TBOT的质量比为2: 1), 滴加氨水乙醇溶液后反应5 h; 经离心洗涤、冷冻干燥后得到N掺杂TiO_2双层复合微球。然后将复合微球在马弗炉中煅烧除去PS模板, 得到N掺杂TiO_2中空介孔微球(N-THS)。将复合微球先升温至300℃保温2 h, 再分别升温至400、500、600、700℃保温3 h, 升温速率2℃/min, 所得样品分别记为N-THS-400、N-THS-500、N-THS-600、N-THS-700。

用S-4800型扫描电镜(SEM)和JEM-2100F型透射电镜(TEM)观察微球的形貌结构, 用D/max-RB型X射线衍射仪(XRD)对N-THS的晶相结构进行测定, 用KAL Axis Ultra型X射线光电子能谱仪(XPS)分析N-THS表面的成分, 用U-3900型紫外-可见分光光度计对N-THS进行紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-Vis DRS)测定。

用甲基橙(MO)溶液降解来评价N-THS的光催化性能。将70 mg N-THS加入到70 mL浓度为15 mg/L MO溶液中, 避光搅拌30 min后用250 W的高压汞灯照射并通入冷却水, 保持光源与溶液的距离为10–15 cm, 在光照下每隔20 min取样, 离心除去N-THS, 所得溶液用U-3900型紫外-可见分光光度计在波长464 nm处测定MO残留浓度, 用以计算MO的降解率。

2 结果和讨论

图1给出了400℃煅烧所得N-THS的SEM和TEM像。可以看到, 经过煅烧后N-THS呈现明显的中空介孔结构, 微球的直径约为1.20 μm, 壳层的厚度约为30 nm。在高温煅烧除去PS微球模板后, 模板微球和掺杂的氮源的同时挥发导致TiO_2壳层发生了较大收缩以及介孔的生成。

图2给出了N掺杂前后TiO_2中空介孔微球的XPS谱。由图2a可见, N-THS表面存在Ti_{2p}峰、O_{1s}峰以及较弱的N_{1s}峰, 图中458.4、464.1、529.6 eV处结合能分别对应于$Ti_{2p3/2}$、$Ti_{2p1/2}$及O_{1s}特征峰。与纯TiO_2中空微球(THS)相应特征峰的结合能相比, N-THS的Ti_{2p}和O_{1s}特征峰的结合能均低于THS和Degussa P25[8], 而且发生微弱的偏移。在图2d中, N_{1s}在结合能399.6、396.9 eV处出现特征峰, 其中结合能399.6 eV处可能为化学吸附的N—O; 而396.9eV处特征峰为较弱的β-N, 归因于Ti—N键, 其存在证明N取代了TiO_2晶格中的O, 并可能改变了TiO_2晶格中Ti和O的化学状态[9]。

图3给出了不同煅烧下N-THS的XRD谱。可见在400、500、600℃煅烧所得样品的衍射峰位置均与锐钛矿型TiO_2标准衍射峰位置完全一致, 并且锐钛矿型TiO_2的(101)晶面特征衍射峰的强度随煅烧温度的升高而变尖锐, 表明样品的结晶度越来越好。当煅烧温度提高到700℃时, 样品开始出现尖锐的金红石相衍射峰, 表明TiO_2由锐钛矿相向金红石相发生转变。根据Scherrers公式[10]可计算出, N-THS-400、N-THS-500、N-THS-600、N-THS-700中TiO_2晶粒尺寸分别为10.9、14.9、16.1、22.4 nm。可见高温有利于粒径的快速增长, 导致TiO_2晶粒尺寸随煅烧温度升高而增大。

图4a给出了不同温度煅烧的N-THS和P25的UV-Vis DRS谱, 相比于P25, 不同温度煅烧的N-

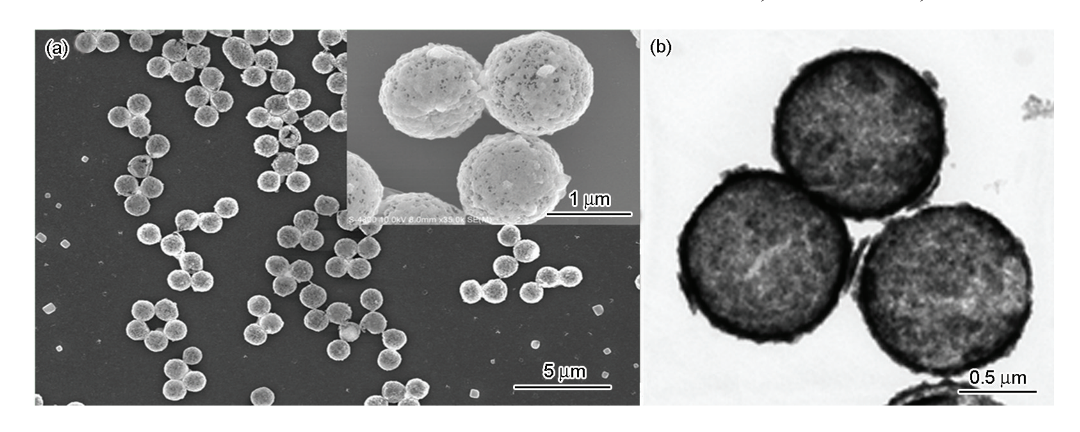


图1 N掺杂TiO_2中空介孔微球的SEM和TEM像

Fig.1 SEM (a) and TEM (b) images of N-doped TiO_2 hollow mesoporous microspheres

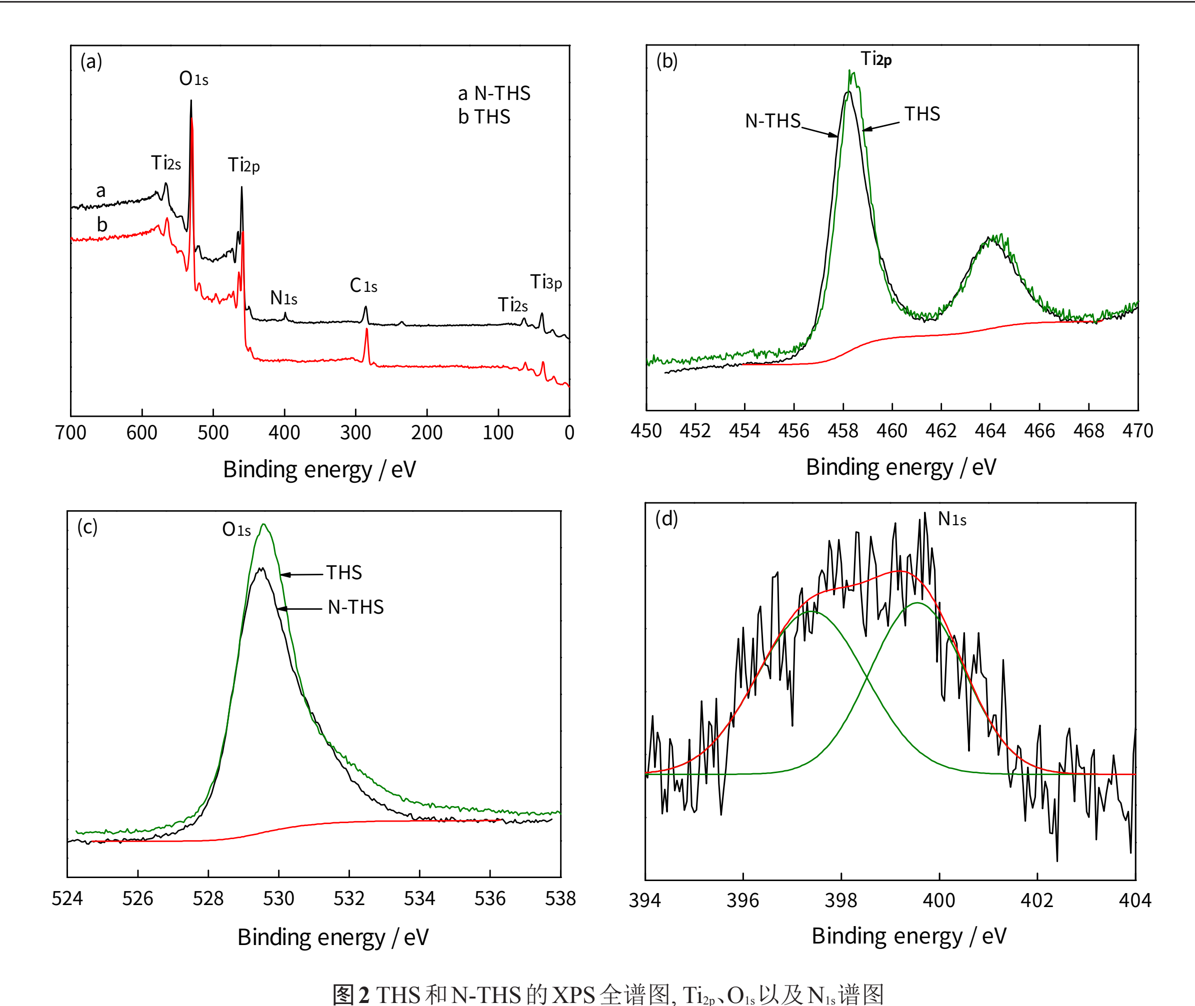


图2 THS和N-THS的XPS全谱图, Ti_{2p}、O_{1s}以及N_{1s}谱图

Fig.2 XPS spectra of pure and N-doped TiO_2 hollow mesoporous microspheres, (a) XPS spectra, (b) Ti_{2p}, (c) O_{1s}, (d) N_{1s}

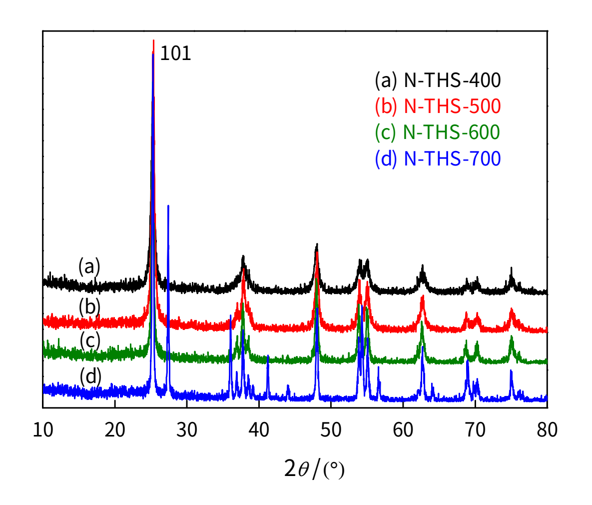


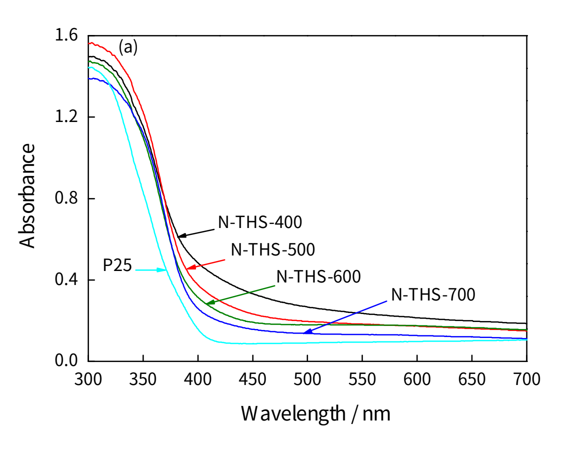
图3 在不同温度煅烧的N掺杂TiO_2中空微球的XRD谱

Fig.3 XRD spectra of N-THS calcined at different temperatures

THS在可见光范围均存在明显的吸收, 并且吸收光谱发生了明显红移; 但是, 当煅烧温度从400℃升高至700℃时N-THS的光吸收逐渐减弱。其原因是, 煅烧温度不仅影响TiO_2晶型转变和晶粒尺寸, 煅烧温度的升高还可能使得吸附在TiO_2微球表面的N源易挥发而导致N掺杂量减少。

N-THS在可见光范围吸收的增强应该归因于N掺杂导致在TiO_2价带上方形成新杂质能级, 使其禁带宽度变窄[11]。根据间接能隙半导体的能带隙计算公式: $ahv=A(hv\text{-}Eg)^{n/2}$, 作光吸收系数$(ahv)^{1/2}$对吸收光能($hv$)变化的关系图, 并将图中曲线作相应的切线外推至$(ahv)^{1/2}$=0时对应的切线值即为样品的带隙宽度。由图4b可知, 在400、500、600、700℃煅烧获得N-THS的能隙依次约为2.53、2.77、2.83、2.89 eV, 均比商业品P25的禁带宽度(2.90 eV)要低。

图5a给出了N-THS-400光催化MO溶液的UV-Vis光谱随光照时间的变化图, 位于464 nm处的MO特征吸收峰随着光照时间增加而发生明显的下降, 经过光照射80 min后该吸收曲线已趋于平坦; 图中插图光催化不同时间段的MO溶液颜色的变化也与以上结果相符。从图5b可知, 在400、500、600℃锻烧得到的N-THS对MO溶液均具有较好的降解效率, 经光照射80 min后其降解率分别达到93.5%、86%、77%。N-THS。之所以具备较高的光催化活



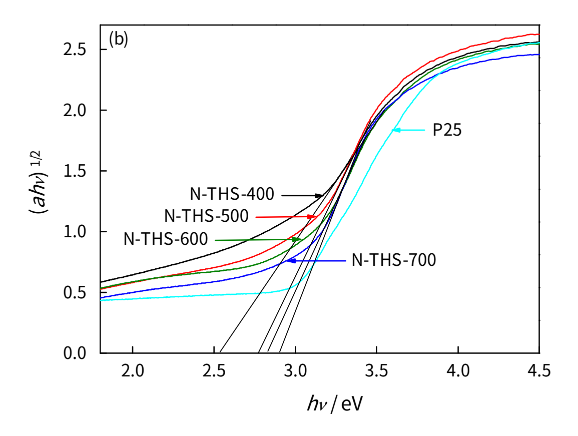
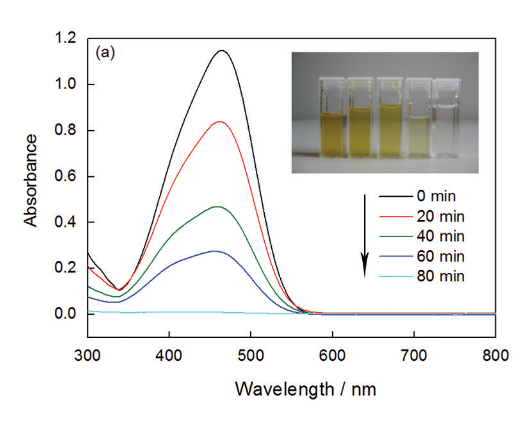


图4 在不同温度煅烧的N-THS的UV-vis DRS谱图和光吸收系数$(ah\nu)^{1/2}$与吸收光能($h\nu$)的关系

Fig.4 UV-vis DRS spectra of N-THS calcined with different temperature (a) and the effect of optical absorption coefficient $(ah\nu)^{1/2}$ on the absorbing light energy ($h\nu$) (b)



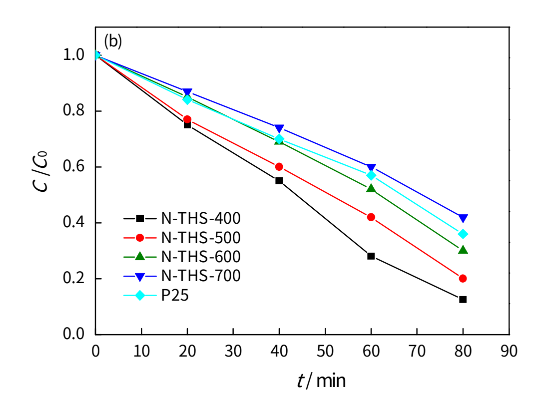


图5　N-THS-400光催化降解UV-Vis光谱与反应时间的关系和在不同温度煅烧的N-THS对甲基橙的光催化性能

Fig.5 Photocatalytic degradation UV-vis spectra of N-THS-400 varies with the reaction time (a) and photocatalytic properties of N- THS calcined at different temperatures on methyl orange (b)

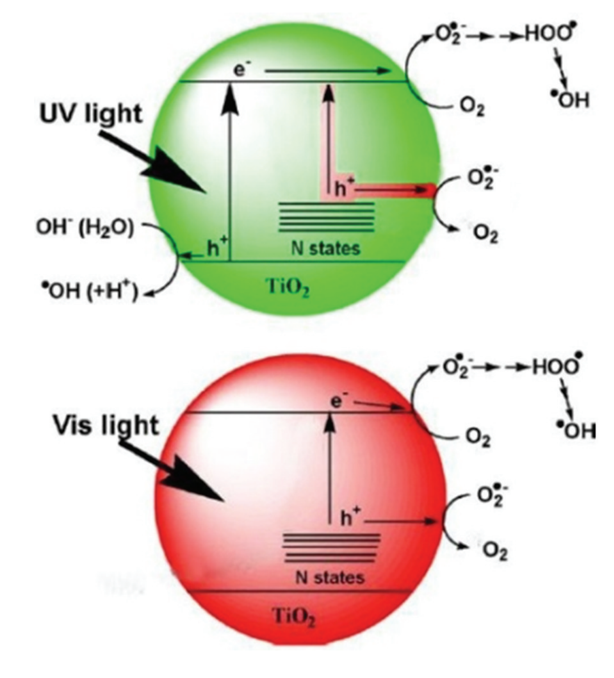
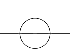


图6 N-THS光催化反应机理示意图

Fig.6 Schematic to photocatalytic reaction mechanism of N-THS

性, 其原因是: (1)与P25粉体相比, N-THS具有明显的中空结构, 其高比表面积和介孔结构具有很强的传输和吸附性能; (2)构成空心微球的TiO_2晶粒的尺寸减小可缩短载流子迁移距离, 有助于光生电子与空穴的复合几率降低; (3)N的引入能在TiO_2价带上方形成杂质能级, 导致其禁带宽度变窄, 使掺杂后TiO_2的光吸收带边发生明显的红移, 实现可见光响应。同时, 在光催化反应中使用高压汞灯的波长大于365 nm, 存在大量的可见光部分和少量的近紫外光区, N-THS充分利用两个不同光区进行光催化降解反应(图6), 实现了双重光催化效应, 从而提高了其光催化性能[12]。

在700℃锻烧得到的N-THS对MO溶液的降解效率较差(图5b), 其原因是, 表面羟基数目随着煅烧温度的提高而明显减少, 使其与光生空穴结合生成的·OH也明显减少[13]。同时, 升高煅烧温度促进了晶粒尺寸的增大以及向金红石晶型转变, 导致光催化活性下降。



3 结　论

在TiO_2中空介孔微球研究基础上，以三乙胺为氮源，采用层层自组装和高温煅烧法可制备球形形貌良好的N掺杂TiO_2中空介孔微球。氮掺杂进入TiO_2晶格内改变了TiO_2晶格中Ti和O的化学状态；煅烧温度提高到700℃使TiO_2由锐钛矿相向金红石相发生转变，TiO_2的晶粒尺寸随着煅烧温度的提高而增大；N掺杂TiO_2中空介孔微球不仅在紫外区域有较强的光吸收能力，而且因N掺杂使禁带宽度变窄而在可见光范围也有明显的吸收，吸收光谱带发生明显的红移；在400、500、600℃锻烧制备的N-THS对MO溶液表现出良好的降解效率，经光照射80 min后其降解率分别达到93.5%、86%、77%。

参 考 文 献

1 X. B. Chen, M. S. Samuel, Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications, Chemical Reviews, **107**, 2891(2007)

2 H. Diker, C. Varlikli, K. Mizrak, A. Dana, Characterizations and photocatalytic activity comparisons of N-doped TiO_2 depending on synthetic conditions and structural differences of amine sources, Energy, **36**, 1243(2011)

3 D. Nassoko, Y. F. Li, H. Wang, J. L. Li, Y. Z. Li, Y. Yu, Nitrogen-doped TiO_2 nanoparticles using EDTA as nitrogen source and soft template: Simple preparation, mesoporous structure, and photocatalytic activity under visible light, Journal of Alloys and Compounds, **54**, 228(2012)

4 Y. Chen, X. Cao, B. Lin, B. Gao, Origin of the visible-light photoactivity of NH_3-treated TiO_2: Effect of nitrogen doping and oxygen vacancies, Applied Surface Science, **264**, 845(2013)

5 Q. Wu, W. Li, D. Wang, S. Liu, Preparation and characterization of N-doped visible-light-responsive mesoporous TiO_2 hollow spheres, Applied Surface Science, **299**, 35(2014)

6 J. N. Liu, G. W. Zhang, W. Ao, K. Yang, S. X. Peng, M. G. Christel, Hollow mesoporous titania microsphere with low shell thickness/diameter ratio and high photocatalysis, Applied Surface Science, **2589** (20), 8083(2012)

7 G. W. Zhang, Y. Ye, F. D. Zhu, K. Yang, Fabrication of mono-dispersed hollow titania nanopheres with enhanced photocatalytic property, Rare Metal Materials and Engineering, **43**(6), 87(2014)

8 A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms and selected results, Chemical Reviews, **95**(3), 735(1995)

9 S. H. Liu, H. R. Syu, One-step fabrication of N-doped mesoporous TiO_2 nanoparticles by self-assembly for photocatalytic water splitting under visible light, Applied Energy, **100**, 148(2012)

10 X. B. Chen, C. Burda, Photoelectron spectroscopic investigation of nitrogen doped titania nanoparticles, Journal of Physical Chemistry B, **108**(40), 15446(2004)

11 LIU Guochong, DONG Hui, LIU Shaoyou, Citrie acid-catalyzed synthesis of N-doped mesoporous TiO_2 and their photocatalytical properties, Chinese Journal of Materials Research, **24**(6), 631(2010) (刘国聪, 董　辉, 刘少友, N掺杂介孔TiO_2柠檬酸催化合成及其光催化性能研究, 材料研究学报, **24**(6), 631(2010))

12 H. Satoshi, M. Yuya, S. Hideki, A. Masahiko, S. Nick, Characteristics of microwaves on second generation nitrogen-doped TiO_2 nanoparticles and their effect on photoassisted processes, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **217**, 191(2011)

13 C. N. Rusu, J. T. Yates, Defect sites on TiO_2 (110) detection by O_2 photodesorption, Langmuir, **13**(16), 4311(1997)

